



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

**BEST AVAILABLE COPY**

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lithuanie                                | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LJ | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

COMPOSITION SUPERABSORANTE POUR ARTICLES D'HYGIENE NE DEVELOPPANT PAS D'ODEURS INCOMMODANTES.

Domaine technique

5 La présente invention concerne l'utilisation de zéolites bactéricides contenant des ions métalliques pour conférer à des polymères hydrophiles superabsorbants des propriétés anti-odeurs.

10 Les polymères superabsorbants (SAP) entrent dans la fabrication des couches-culottes pour améliorer leur capacité d'absorption des liquides et de l'urine en particulier. Lorsque l'article absorbant est imprégné d'urine, il développe diverses odeurs fortes et incommodantes, dont l'odeur d'ammoniac provenant de l'hydrolyse de l'urée par les 15 uréases des bactéries (*Proteus*, *Acinetobacter*, etc...) présentes sur la peau et dans le tube digestif.

La recherche d'une solution au problème des odeurs est d'autant plus pressante que, de nos jours, on augmente très sensiblement la capacité d'absorption des articles de 20 protection pour les liquides corporels en leur incorporant des polymères superabsorbants (SAP), en particulier des polymères et copolymères hydrophiles d'acide acrylique ; du même coup, on augmente la durée de leur maintien en place, toutes conditions favorisant le développement de l'activité 25 microbienne et enzymatique et l'émission d'odeurs qui en résulte.

Art antérieur

Dans le but de supprimer ces odeurs, de nombreuses 30 actions ont été entreprises dans le domaine de l'hygiène en général, et ce, de différentes façons. Par exemple, on a fait largement appel à des absorbants d'odeur ou d'ammoniac (US 3,340,875 à Scolt Paper Company, US 4,795,482 et 4,826,497 à Union Carbide) associés ou non à des déodorants, des parfums, 35 etc... On a aussi préconisé l'utilisation d'oxydants (eau oxygénée, bioxyde de chlore) ainsi que de bactéricides (ammoniums quaternaires en particulier), d'antibiotiques, de

complexants, de tensioactifs, tant seuls qu'associés entre eux. Ces produits posent le problème général de leur action irritante sur la peau et les muqueuses. Les absorbants d'odeurs ou d'ammoniac sont certainement moins dangereux à 5 cet égard, mais ils laissent libre champ à une prolifération bactérienne qui reste préoccupante et qu'il convient de contrôler dès l'origine.

#### Exposé de l'invention

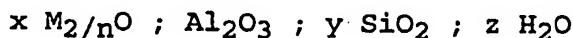
10 On vient maintenant de trouver qu'il est possible de formuler des polymères superabsorbants avec des zéolites échangées par des ions métalliques pour en faire des compositions absorbantes qui, bien qu'imbibées d'urine ou de liquides biologiques, et maintenues dans les conditions 15 d'utilisation pourtant propices à un développement bactérien, ne donnent lieu ni à dégagement important d'ammoniac, ni à émissions d'odeurs repoussantes ou simplement désagréables et qui communiquent cette propriété aux articles d'hygiène qui les contiennent.

20 L'invention consiste ainsi en une composition superabsorbante destinée à la réalisation d'articles d'hygiène du type linges, couches, changes ne développant pas d'odeurs incommodantes, comprenant un polymère superabsorbant pour l'eau, les solutions salines et les liquides corporels 25 et des zéolites échangées avec des cations métalliques doués de propriétés bactéricides dans la proportion de 0,05 % à 10 %, de préférence 0,1 à 5 % par rapport à la composition superabsorbante.

Les polymères superabsorbants sont des produits qui 30 répondent à la définition des superabsorbants, telle qu'on la trouve dans l'ouvrage "Absorbent Polymer Technology, Studies in Polymer Sciences 8, Elsevier 1990", à savoir, des matériaux secs susceptibles de s'imbiber spontanément d'un fluide aqueux à raison d'au moins vingt fois de son propre 35 poids. Les polymères superabsorbants au sens de la présente invention sont des polymères qui résultent de la polymérisation avec réticulation partielle de monomères

éthyléniquement insaturés hydrosolubles, en particulier l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, ainsi que leurs sels alcalins, qu'ils soient obtenus par un procédé de polymérisation en solution ou en suspension inverse. Ces 5 polymères sont doués d'une très grande capacité d'absorption et de rétention de l'eau et des solutions aqueuses, et aujourd'hui largement répandus dans le commerce sous forme de poudres avec des granulométries restant comprises entre 100 et 800 µm. La littérature en est très riche ; on pourra 10 consulter par exemple EP-A-0312952 (The Dow Chem. Co.) et EP-A-0441507 (Sumitomo Seika Chem.).

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallisés microporeux dont la structure est celle d'assemblages de tétraèdres  $\text{SiO}_4^-$  et  $\text{AlO}_4^-$  et que l'on peut représenter par une 15 formule exprimée en oxydes



dans laquelle M est un cation alcalin ou alcalino-terreux de 20 valence n,

où x est un nombre inférieur ou égal à 1,

où y est compris entre 2 et 30, et

où z est un nombre qui traduit l'état d'hydratation de la zéolite.

25 Les propriétés bactéricides des zéolites échangées avec certains cations métalliques eux-mêmes bactéricides sont connues, et elles ont été mises en oeuvre pour préparer des fibres bactéricides permettant de fabriquer des articles de consommation courante : chaussettes, sous-vêtements, etc... 30 en particulier au Japon (US 4,525,410 et 5,064,599, Kanebo). Récemment, The Procter & Gamble Cy a revendiqué un système absorbant contrôlant les odeurs corporelles en incorporant des zéolites échangées à l'argent dans le film plastique trouvé qui enveloppe l'absorbant (WO 95/24173). D'autres ont 35 logé une couche de telles zéolites en sandwich entre deux feuilles de films de polymère superabsorbant (JP 63 156540, Dainippon Printing Co). D'autres brevets décrivent la

dispersion aqueuse de zéolites échangées à l'argent dans des couches textiles (JP 63 097.159, Matsui), ou les ont utilisées en imprégnation de confettis dispersés dans les composants absorbants des articles d'hygiène (EP 0389015, 5 Procter & Gamble). Si on excepte la très curieuse synergie entre une zéolite métallique et une céramique radiatrice d'infrarouge lointain (J063-210174, OTA), on ne trouve aucun enseignement publié de compositions contenant un polymère superabsorbant et une zéolite métallique.

10 On prépare très aisément les compositions superabsorbantes de l'invention, compositions résistant à l'émission d'ammoniac et d'odeurs incommodantes lorsqu'elles sont imbibées de liquides corporels par simple mélange de poudre de polymère superabsorbant de granulométrie comprise 15 entre 100 et 800 µm, avec une poudre de zéolite échangée avec des cations métalliques, de préférence à granulométrie comprise entre 0,5 et 20 µm, à raison de 0,05 à 10 % et de préférence de 0,1 à 5 % en poids de zéolite échangée par rapport à la composition.

20 Ces zéolites échangées se préparent elles-mêmes de façon connue à partir de zéolites naturelles ou synthétiques. On utilise plus particulièrement à cet effet des zéolites A (LTA) ou des faujasites (FAU), ou leur mélange. La poudre de zéolite est mise en suspension dans l'eau sous agitation, et 25 l'on y ajoute une solution aqueuse de l'ion métallique à propriété bactéricide, en particulier les ions Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. Il est recommandé de disperser la poudre de zéolite à échanger de préférence à pH 7-8 pour éviter la précipitation de l'oxyde ou hydroxyde métallique. La quantité utile d'ions 30 Ag<sup>+</sup> fixés dans la zéolite est comprise entre 0,01 et 10 % en poids, par rapport à la zéolite, de préférence entre 0,05 % et 5 %. La quantité d'ions Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> est comprise entre 0,1 et 25 %, de préférence entre 0,2 et 15 % en poids.

Les compositions superabsorbantes de l'invention se 35 gélifient au contact de l'eau, des solutions aqueuses salines ou des liquides corporels comme les superabsorbants de l'art antérieur, et les gels ainsi formés se comportent de façon

sensiblement identique. On peut donc les utiliser en lieu et place des superabsorbants ordinaires dans la fabrication des articles d'hygiène comme les changes complets ou des couches-culottes pour bébés, enfants, adultes ou pour vieillards des 5 deux sexes.

Elles ne souffrent d'aucune contre-indication, les zéolites échangées avec les ions métalliques  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  étant à juste titre considérées comme inoffensives, d'une part parce que ces ions sont fortement fixés à 10 l'intérieur de la structure zéolitique, et d'autre part, parce que ces ions sont traditionnellement et largement utilisés dans des compositions antiseptiques pour la peau (Flanamazinc® et Sicazine® 1 % ; sulfadiazine argentique à 15 1 % avec teneur en Ag de 0,3 %, Dermocuivre® ; sulfate de cuivre à 0,2 %, oxyde de zinc à 10 %). Les articles d'hygiène comme les changes complets ou les couche-culottes pour bébés, jeunes enfants, adultes ou vieillards des deux sexes, comportant ces compositions sont également des objets de la présente invention.

20 L'appréciation de l'efficacité réelle de produits anti-odeur est chose délicate. Mais dans un contexte d'inhibiteurs de bactéries pour empêcher la décomposition de l'urée en ammoniac, on peut estimer l'efficacité des produits de l'invention, d'une part, par leur aptitude à limiter, 25 voire éliminer le développement bactérien et, d'autre part, par le dégagement d'ammoniac en présence des diverses substances auxquelles ils sont associés dans la réalisation des couches et autres articles sanitaires, en particulier le polymères superabsorbants. L'efficacité de ces produits est 30 ici quantifiée par comptage des colonies de micro-organismes par unité de volume (cfu/ml, mis pour colon forming units). Mais il faut également décider du résultat global satisfaisant par des tests olfactifs dans des conditions qui simulent acceptablement les conditions d'utilisation des 35 produits dans lesquels la composition superabsorbante présumée inhibitrice d'odeurs est incorporée. On les réalise en imbibant d'urine un change dans des conditions

d'inoculation standardisées, en étuvant l'ensemble à température douce et en soumettant l'objet à un panel de nez pour l'appréciation globale de ses éventuelles mauvaises odeurs. De tels tests sont décrits dans les exemples donnés 5 ci-dessous, lesquels illustrent l'efficacité inattendue des produits selon l'invention. Dans ces essais, le polymère superabsorbant utilisé est un acide polyacrylique partiellement neutralisé commercialisé sous le nom d'AQUA-KEEP®D (Elf Atochem S.A.).

10

#### Exemples

##### Exemple 1 : Préparation des zéolites échangées à l'argent.

On met en suspension 100 g de zéolite X (SILIPORITE® 15 G5 de CECA S.A.), comptés en équivalent anhydre, dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau. Le pH de la suspension est abaissé de 10,5 à 7 en rajoutant 18 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique 2N. On rajoute à la suspension 50 cm<sup>3</sup> d'une solution de nitrate d'argent 0,188 molaire. La suspension est ensuite agitée à température 20 ambiante pendant 3 heures. La zéolite ainsi échangée à l'argent est séchée à 100°C pendant 2 heures, puis broyée à l'aide d'un broyeur à turbine RETSCH équipé d'une grille de 0,08 mm. Les tailles des particules de zéolite sont comprises entre 0,5 et 20 µm. Dans ces conditions d'échange, la quasi- 25 totalité de l'argent mise en jeu est échangée dans la structure zéolitique. En effet, on ne détecte que des traces d'argent dans les eaux-mères et les eaux de lavage. La zéolite échangée à l'argent contient alors 1,0 % en poids d'argent.

30 On prépare de la même façon des zéolites X échangées avec 0,5 et 0,2 % en poids d'argent en divisant respectivement la molarité de la solution de nitrate d'argent par 2 et 5.

Exemple 2 : Effet inhibiteur d'odeur et de prolifération de bactéries.

Collecte de l'urine.

Le test peut être réalisé soit sur un échantillon  
5 d'urine réelle poolée, soit sur urine synthétique préparée le moment venu, selon la composition ci-après :

Pour 1 l d' H<sub>2</sub>O :

|    |   |       |
|----|---|-------|
|    | Urée  | 25 g  |
|    | NaCl  | 9 g   |
| 10 | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 4 g   |
|    | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,5 g |
|    | MgSO <sub>4</sub>                               | 0,6 g |
|    | Glucose   | 5 g   |
|    | Ca(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>            | 0,7 g |
| 15 | Extrait de levure                               | 5 g   |

*Préparation de l'inoculum*

L'inoculum est préparé avec 20 ml d'urine réelle ou synthétique, 0,5 g d'urée et soit 2 g de fluff souillé (présentant déjà une odeur ammoniacale), soit une souche bactérienne choisie. Le mélange est mis à incuber pour 20 2 jours, pendant lesquels l'urine collectée est conservée à 4°C.

Au moment du test, l'inoculum présente une odeur 25 marquée, signe d'une croissance satisfaisante.

Dans le cas de souches isolées, il est procédé à une mesure de la concentration en bactéries, exprimée en cfu/ml, afin de procéder à un ensemencement reproductible.

30 *Préparation des échantillons*

On prépare autant de fois 8 boîtes hermétiques en polyéthylène qu'il y a de produits à tester. Dans chaque boîte, on dépose un carré de 6 cm x 7,5 cm de tampon de cellulose (fluff) pesant environ 3 g et contenant environ 35 0,75 g de superabsorbant dispersé dans la masse, additionné ou non des produits anti-odeur à tester.

Sur chaque carré, on verse 30 ml d'urine réelle ou synthétique, inoculée à raison de  $10^4$  cfu/ml. Les boîtes sont refermées et mises à incuber une nuit à 37°C en étuve.

### 5 Evaluation de l'odeur

Au moment du test, les boîtes sont sorties de l'étuve et proposées de façon aléatoire aux personnes du jury qui doivent noter l'odeur entre 0 et 5. L'absence d'odeur de NH<sub>3</sub> est notée 0 et une odeur très forte est notée 5.

- 10 On calcule pour chaque produit testé la moyenne des notes obtenues. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

### Comptage des bactéries

- 15 Après évaluation de l'odeur, il est procédé à un comptage des micro-organismes pour chaque type d'échantillon. Pour ce faire, on dilue les échantillons avec 70 ml d'eau stérile et on procède au comptage à l'aide de plaquettes Millipore. Le résultat est exprimé en cfu/ml.

20

### Résultat

- Le témoin est réalisé avec le superabsorbant ordinaire, Aqua-Keep®D (SAP). Les superabsorbants de l'invention sont des compositions Aqua-Keep D / Zéolite X-Ag (SAP/X-Ag) en quantités et à taux d'Ag variables. Le tableau suivant relate des notes de panel (note 0 à 5) et de comptage de bactéries (cfu/ml).

| SAP                          | note | Comptage |
|------------------------------|------|----------|
| SAP témoin                   | 3,6  | 3.000    |
| SAP + 1% de X-Ag à 1% d'Ag   | 3,5  | 0        |
| SAP + 0,1% de X-Ag à 1% d'Ag | 3,1  | 0        |
| SAP + 1% de X-Ag à 0,2% d'Ag | 2,5  | 200      |

Revendications

1 - Composition superabsorbante destinée à la réalisation d'articles d'hygiène du type linges, couches ou changes, qui imbibés de liquides corporels ne donnent pas 5 lieu à émission ni ne développent d'odeurs incommodantes, caractérisée en ce qu'elle est constituée :

- d'une poudre de polymère superabsorbant, de granulométrie comprise entre 100 et 800 µm, et

10 - d'une poudre de zéolite A (LTA) ou de faujasite (FAU) ou un mélange des deux, échangée avec des cations à propriétés bactéricides pris dans le groupe constitué par des cations Ag, Cu, ou Zn ou un mélange de ces cations, de granulométrie comprise entre 0,5 et 20 µm.

2 - Composition selon la revendication 1 caractérisée 15 en ce que le cation métallique à propriétés bactéricides est l'argent et que sa proportion dans la zéolite est comprise entre 0,01 et 10 % en poids, de préférence entre 0,05 et 5 %.

3 - Composition selon la revendication 1 caractérisée 20 en ce que le cation métallique à propriétés bactéricides est le cuivre ou le zinc et que sa proportion dans la zéolite est comprise entre 0,1 et 25 % en poids, de préférence entre 0,2 et 15 %.

4 - Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la proportion de poudre de zéolite 25 échangée est comprise entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 5 % en poids par rapport à la composition superabsorbante.

5 - Articles d'hygiène comme les changes complets ou les couches-culottes pour bébés, jeunes enfants, adultes ou 30 vieillards des deux sexes, comportant la composition selon les revendications 1 à 4.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.

PCT/FR 97/01990

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**IPC 6 A61L15/18 A61L15/46**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 6 A61L**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X        | EP 0 389 015 A (PROCTER & GAMBLE) 26 September 1990<br>cited in the application<br>see page 5, line 52 - line 58<br>see page 6: claims<br>---   | 1-5                   |
| Y        | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 8832<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A96, AN 88-222949<br>XP002035606<br>& JP 63 156 540 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 29 June 1988<br>cited in the application<br>see abstract<br>--- | 1-5<br>-/-            |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in contact with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- 'S' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

4 February 1998

Date of mailing of the international search report

12/02/1998

### Name and mailing address of the ISA

European Patent Office P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. +31-70) 340-2040 Tx. 31 651 epo nl.  
Fax. +31-70) 340-3016

Authorized officer

ESPINOSA, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01990

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| Y        | WO 94 22501 A (PROCTER & GAMBLE) 13<br>October 1994<br>see claims<br>---  | 1-5                   |
| Y        | WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August<br>1991<br>see claims<br>---   | 1-5                   |
| A        | WO 91 12029 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August<br>1991<br>see claims; examples<br>---   | 1-5                   |
| A        | WO 95 26207 A (RICERCHE FATER P & G S P A<br>CEN ;GUARRACINO MARIO (IT); CARLUCCI GI) 5<br>October 1995<br>see claims<br>---          | 1-5                   |
| A        | DE 38 16 352 A (HARTMANN PAUL AG) 23<br>November 1989<br>see the whole document<br>---  | 1-5                   |
| A        | EP 0 103 214 A (KANEBO LTD :KANTO KAGAKU<br>(JP)) 21 March 1984<br>see claims<br>& US 4 525 410 A<br>cited in the application<br>---- | 1                     |
| A        | WO 95 24173 A (PROCTER & GAMBLE) 14<br>September 1995<br>cited in the application<br>see claims; examples<br>-----                    | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No.

PCT/FR 97/01990

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)   |  | Publication date   |
|--|------------------|---|--|--|
| EP 0389015 A                           | 26-09-90         | AU 620224 B<br>AU 5146390 A<br>CA 2011672 A<br>CN 1046092 A<br>JP 3202055 A   |  | 13-02-92<br>20-09-90<br>20-09-90<br>17-10-90<br>03-09-91   |
| WO 9422501 A                           | 13-10-94         | US 5429628 A<br>AU 6366394 A<br>CA 2157464 A<br>EP 0691856 A<br>JP 8508424 T  |  | 04-07-95<br>24-10-94<br>13-10-94<br>17-01-96<br>10-09-96   |
| WO 9112031 A                           | 22-08-91         | AU 7259791 A<br>CN 1054903 A  |  | 03-09-91<br>02-10-91   |
| WO 9112029 A                           | 22-08-91         | AT 142509 T<br>AU 657676 B<br>AU 7249991 A<br>CA 2071962 A<br>CA 2071962 C<br>CN 1054901 A<br>DE 69122086 D<br>DE 69122086 T<br>EP 0515477 A<br>ES 2091917 T<br>JP 5503647 T<br>NZ 237071 A<br>US 5306487 A |  | 15-09-96<br>23-03-95<br>03-09-91<br>13-08-91<br>20-09-94<br>02-10-91<br>17-10-96<br>06-02-97<br>02-12-92<br>16-11-96<br>17-06-93<br>25-02-94<br>26-04-94 |
| WO 9526207 A                           | 05-10-95         | IT T0940227 A<br>AU 2214495 A<br>CA 2186218 A<br>EP 0751791 A   |  | 25-09-95<br>17-10-95<br>05-10-95<br>08-01-97   |
| DE 3816352 A                           | 23-11-89         | NONE  |  |  |
| EP 0103214 A                           | 21-03-84         | JP 1390178 C<br>JP 59037956 A<br>JP 61022977 B<br>CA 1225584 A  |  | 23-07-87<br>01-03-84<br>03-06-86<br>18-08-87   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int. Search Application No.

PCT/FR 97/01990

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)                      | Publication date                 |
|--|------------------|--|----------------------------------|
| EP 0103214 A                           |                  | DE 3378673 A<br>US 4525410 A                 | 19-01-89<br>25-06-85             |
| WO 9524173 A                           | 14-09-95         | AU 1932195 A<br>EP 0749295 A<br>JP 9509870 T | 25-09-95<br>27-12-96<br>07-10-97 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No.

PCT/FR 97/01990

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61L15/18 A61L15/46

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Categorie | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X         | EP 0 389 015 A (PROCTER & GAMBLE) 26 septembre 1990<br>cité dans la demande<br>voir page 5, ligne 52 - ligne 58<br>voir page 6: revendications<br>---  | 1-5                           |
| Y         | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 8832<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A96, AN 88-222949<br>XP002035606<br>& JP 63 156 540 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 29 juin 1988<br>cité dans la demande<br>voir abrégé<br>--- | 1-5<br>-/-                    |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### Catégories spéciales de documents cités:

- 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être utilisé pour déterminer la date de dépôt d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'il indique)
- 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- 'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cependant compréhensible ou la théorie constituant la base de l'invention
- 'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- 'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- 'S' document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 février 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/02/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040 Tx. 31 651 epo nl  
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

ESPINOSA, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| Den             | e Internationale No |
| PCT/FR 97/01990 |                     |

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |   |                               |
|---|---|-------------------------------|
| Categorie                                       | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
| Y   | WO 94 22501 A (PROCTER & GAMBLE) 13 octobre 1994<br>voir revendications<br>---  | 1-5                           |
| Y   | WO 91 12031 A (PROCTER & GAMBLE) 22 août 1991<br>voir revendications<br>---   | 1-5                           |
| A   | WO 91 12029 A (PROCTER & GAMBLE) 22 août 1991<br>voir revendications; exemples<br>---   | 1-5                           |
| A   | WO 95 26207 A (RICERCHE FATER P & G S P A CEN ;GUARRACINO MARIO (IT); CARLUCCI GI) 5 octobre 1995<br>voir revendications<br>---       | 1-5                           |
| A   | DE 38 16 352 A (HARTMANN PAUL AG) 23 novembre 1989<br>voir le document en entier<br>---   | 1-5                           |
| A   | EP 0 103 214 A (KANEBO LTD ;KANTO KAGAKU (JP)) 21 mars 1984<br>voir revendications<br>& US 4 525 410 A<br>cité dans la demande<br>--- | 1                             |
| A   | WO 95 24173 A (PROCTER & GAMBLE) 14 septembre 1995<br>cité dans la demande<br>voir revendications; exemples<br>-----                  | 1                             |

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document International No

PCT/FR 97/01990

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|---|--|
| EP 0389015 A                                    | 26-09-90               | AU 620224 B<br>AU 5146390 A<br>CA 2011672 A<br>CN 1046092 A<br>JP 3202055 A   | 13-02-92<br>20-09-90<br>20-09-90<br>17-10-90<br>03-09-91   |
| WO 9422501 A                                    | 13-10-94               | US 5429628 A<br>AU 6366394 A<br>CA 2157464 A<br>EP 0691856 A<br>JP 8508424 T  | 04-07-95<br>24-10-94<br>13-10-94<br>17-01-96<br>10-09-96   |
| WO 9112031 A                                    | 22-08-91               | AU 7259791 A<br>CN 1054903 A  | 03-09-91<br>02-10-91   |
| WO 9112029 A                                    | 22-08-91               | AT 142509 T<br>AU 657676 B<br>AU 7249991 A<br>CA 2071962 A<br>CA 2071962 C<br>CN 1054901 A<br>DE 69122086 D<br>DE 69122086 T<br>EP 0515477 A<br>ES 2091917 T<br>JP 5503647 T<br>NZ 237071 A<br>US 5306487 A | 15-09-96<br>23-03-95<br>03-09-91<br>13-08-91<br>20-09-94<br>02-10-91<br>17-10-96<br>06-02-97<br>02-12-92<br>16-11-96<br>17-06-93<br>25-02-94<br>26-04-94 |
| WO 9526207 A                                    | 05-10-95               | IT T0940227 A<br>AU 2214495 A<br>CA 2186218 A<br>EP 0751791 A   | 25-09-95<br>17-10-95<br>05-10-95<br>08-01-97   |
| DE 3816352 A                                    | 23-11-89               | AUCUN   |  |
| EP 0103214 A                                    | 21-03-84               | JP 1390178 C<br>JP 59037956 A<br>JP 61022977 B<br>CA 1225584 A  | 23-07-87<br>01-03-84<br>03-06-86<br>18-08-87   |

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. n° Internationale No.

PCT/FR 97/01990

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)      | Date de<br>publication           |
|---|------------------------|--|----------------------------------|
| EP 0103214 A                                    |                        | DE 3378673 A<br>US 4525410 A                 | 19-01-89<br>25-06-85             |
| WO 9524173 A                                    | 14-09-95               | AU 1932195 A<br>EP 0749295 A<br>JP 9509870 T | 25-09-95<br>27-12-96<br>07-10-97 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**